

10 Rec'd PCT 03 SEP 2004



REC'D 03 APR 2003

WIPO. PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 09 528.0 ✓
Anmeldetag: 04. März 2002 ✓
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Ethyldimethylamin
und Triethylamin
IPC: C 07 C, C 07 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 06. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Weller

Wehner

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

BASF Aktiengesellschaft

04. März 2002
B01/1055 IB/HN/vo

5 Verfahren zur Herstellung von Ethyldimethylamin und Triethylamin

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethyldimethylamin und Triethylamin.

15 Triethylamin dient als Ausgangsstoff für die Herstellung von Tensiden, Textil- und Flotationshilfsmitteln, Bakteriziden, Korrosions- und Schauminhibitoren, Additiven für Pharmazeutika sowie als Antioxidantien für Fette und Öle. Das genannte Amin kann durch die Hydrierung von entsprechenden Nitrilen oder Nitroverbindungen, durch die reduktive Aminierung von entsprechenden Aldehyden und Ketonen und durch die Aminierung von entsprechenden Alkoholen hergestellt werden. Insbesondere wird es im technischen Maßstab durch die Aminierung des korrespondierenden Alkohols oder der korrespondierenden Carbonylverbindung an Metallkatalysatoren, die gegebenenfalls
20 geträgert sind, unter hydrierenden Bedingungen hergestellt.

25 Ethyldimethylamin ist ebenfalls ein wichtiges grosstechnisches Produkt. Es wird zum Grossteil in der Giessereiindustrie, im sogenannten Cold-Box-Verfahren, eingesetzt. Kleine Mengen finden in der Pharmaindustrie Anwendung.

Der Einsatz von Aldehyden, Ketonen und Nitrilen und auch von Alkoholen, also im vorliegenden Fall Ethanol, als Ausgangsstoff für die Herstellung von Alkylaminen ist gegenüber dem Einsatz des entsprechenden Olefins, also Ethen, prinzipiell aufgrund der Preise der Ausgangsstoffe unwirtschaftlich.

30 Eine Alternative zur Herstellung der genannten Amine besteht in der Addition von NH_3 oder Aminen an Ethylen in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie beispielsweise Zeolithen, basischen Katalysatoren wie beispielsweise Metallamiden, insbesondere Alkali-

und Erdalkaliamiden, Amiden der IV. Nebengruppe, Alkalialkoholaten, oder von Übergangsmetallkomplexverbindungen.

5 Diese sogenannte Hydroaminierung von Olefinen weist jedoch eine Reihe von Schwierigkeiten auf, die einer großtechnischen Anwendung der Reaktion häufig im Wege stehen. Beispiele dafür sind nachfolgend aufgeführt.

10 So sind bei der NaNH_2 - oder KNH_2 -katalysierten Addition von NH_3 an Olefine, wie sie z. B. in B. W. Howk et al., J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 1899-1902 und R. D. Closson et al., US-A-2,750,417 beschrieben ist, die Raum-Zeit-Ausbeuten an gewünschten Alkylaminen selbst bei hohen Temperaturen und Olefindrücken aufgrund der geringen Aktivität und Löslichkeit des Metallamids sehr klein. Die US-A-4,336,162 und US-A-4,302,603 beschreiben einen Lösungsansatz für dieses Problem durch den Wechsel zu den Rb- und Cs-Amiden oder die Verwendung eines Eutektikums von NaNH_2 und KNH_2 . Im ersten
15 Fall verbietet sich die technische Realisierung wegen des extrem hohen Katalysatorpreises, im zweiten Fall sind die Raum-Zeit-Ausbeuten an gewünschten Alkylaminen immer noch zu klein.

20 Die Hydroaminierung von Olefinen mit sekundären Aminen in Gegenwart saurer Katalysatoren verläuft wiederum im Allgemeinen in schlechteren Ausbeuten und mit schlechteren Selektivitäten als die entsprechende Hydroaminierung mit Ammoniak oder primären Aminen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem sich Ethyldimethylamin und Trimethylamin in einem Verfahren herstellen lassen, wobei sich die gewünschten Mengen an hergestelltem Ethyldimethylamin und Triethylamin steuern lassen.

30 Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Ethyldimethylamin und Triethylamin mit den folgenden Schritten:

(i) Umsetzen eines Gemischs aus Diethylamin und Dimethylamin mit Ethylen in Anwesenheit eines Katalysators aus der Gruppe der Alkalimetalldimethylamide, Alkalimetalldiethylamide und Alkalimetallhydride

35

(ii) Abtrennen des Katalysators

(iii) destillatives Auftrennen des erhaltenen Gemischs in Triethylamin und Ethyldimethylamin sowie gegebenenfalls Diethylamin und Dimethylamin

5 iv) gegebenenfalls Rückführen des Katalysators sowie der Eduktamine in die Reaktion.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung von Ethyldimethylamin und Triethylamin in einem Verfahren, in dem eine Koppelproduktion von Ethyldimethylamin und Triethylamin durchgeführt wird, wobei unter Anwendung einfacher Verfahrensschritte
10 die Herstellung dieser Amine in einem einzigen Verfahren erfolgen kann. Da Ethyldimethylamin und Triethylamin leicht durch Destillation voneinander sowie von Diethylamin bzw. einem Diethylamin/Dimethylamin-Gemisch getrennt werden können, ist das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber der getrennten Produktion der beiden Amine vorteilhaft. Als Edukt für die Umsetzung wird dabei auf Diethylamin und Dimethylamin
15 zurückgegriffen.

In den Anmeldungen DE 100 30 619.5 und DE 100 41 676.4 der Anmelderin wird ein allgemeines Verfahren der Darstellung von Aminen durch Hydroaminierung von Olefinen beschrieben. Dabei wird in einer ersten Verfahrensstufe ein Olefin
20

a) mit einem primären Amin oder mit einem sekundären Amin in Gegenwart eines Metallmonoalkylamids oder Metaldialkylamids als Katalysator oder

b) mit Ammoniak oder einem primären Amin in Gegenwart einer anorganischen Festkörpersäure als Katalysator oder

c) mit Ammoniak, einem primären Amin oder einem sekundären Amin in Gegenwart einer Übergangsmetallkomplexverbindung als Katalysator

30 umgesetzt und anschließend das oder die erhaltenen Hydroaminierungsprodukte in der zweiten Verfahrensstufe entweder in Gegenwart eines Umalkylierungskatalysators oder in Gegenwart von Wasserstoff und eines umalkylierenden Hydrier- oder Dehydrierkatalysators bei Temperaturen von 80 bis 400°C umgesetzt.

Es wird in diesen Anmeldungen nicht offenbart, Ethylen mit Diethylamin und Dimethylamin in einem Verfahren zusammen zur Herstellung der entsprechenden ethyl- und methylhaltigen Amine einzusetzen.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend genauer beschrieben.

In der ersten Verfahrensstufe wird Ethylen mit Diethylamin und Dimethylamin unter hydroaminierenden Bedingungen umgesetzt. Durch die Addition von Ethylen an das jeweilige Amin entstehen Triethylamin und Ethyldimethylamin.

10

Durch die relative Menge des Ethylens (Partialdruck) und die Menge der Amine lässt sich die Verteilung der entstehenden Produkte zueinander steuern.

15

Dimethylamin reagiert mit Ethylen zu einem stabileren Produkt als Diethylamin. Damit reagiert bei Vorliegen eines Gemischs Diethylamin/Dimethylamin zunächst die vorhandene Menge an Dimethylamin mit Ethylen vollständig oder nahezu vollständig ab, bevor Triethylamin gebildet wird. Die Produktzusammensetzung des erhaltenen Gemischs ist damit einfach über die Zusammensetzung des Eduktgemischs steuerbar, wobei ein

20

Unterschuss an Ethylen eine nicht vollständige Umsetzung von Diethylamin bewirkt. Wenn mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Herstellung von Produktgemischen angestrebt wird, die neben den Produkten Ethyldimethylamin und Triethylamin sowie gegebenenfalls vorhandenen Nebenprodukten kein Diethylamin mehr enthalten, wird ein Überschuss an Ethylen in der Hydroaminierungsreaktion eingesetzt. Soll noch ein gewisser Anteil an Diethylamin erhalten bleiben, so wird eine unterstöchiometrische Menge an Ethylen eingesetzt.

30

Allgemein wird die Hydroaminierung gemäß der vorliegenden Erfindung also derart durchgeführt, dass das Amin, aus dem das bevorzugt herzustellende Alkylamin entsteht, im Überschuss gegenüber dem anderen Edukt eingesetzt wird. Da allgemein ein grösserer Bedarf an Triethylamin existiert, werden die Edukte Diethylamin und Dimethylamin vorzugsweise in einem Verhältnis von (8 bis 15) : 1, insbesondere in einem Verhältnis von 10:1 eingesetzt, so dass auch Triethylamin und Ethyldimethylamin in einem solchen Verhältnis erhalten werden. Dieses entspricht üblicherweise der Marktnachfrage. Die

35

Verhältnisse an einzusetzendem Diethylamin und Dimethylamin kann jedoch entsprechend

dem Bedarf an den jeweiligen Produkten flexibel angepasst werden, worin ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt.

Vorzugsweise wird weiterhin ein deutlicher Überschuss an Ethylen zugegeben.

5

Die erfindungsgemäße Hydroaminierung unter Einsatz von Diethylamin und Dimethylamin wird vorzugsweise in einer Reaktionsstufe durchgeführt, wobei die Produktverteilung wie vorstehend dargelegt über die Einsatzmengen der Edukte eingestellt wird.

10

Die erfindungsgemäße Hydroaminierung wird unter Einsatz eines Alkalimetallhydrids oder von Amiden der Alkalimetalle als Katalysator durchgeführt.

15

Die dabei einsetzbaren Hydride und Amide sind Salze von Li, Na, K, Rb oder Cs, vorzugsweise von Li, Na oder K, insbesondere von Na. Das meist bevorzugte Hydrid ist also NaH.

20

Die erfindungsgemäß eingesetzten Amide sind Diethylamid, Dimethylamid und/oder Ethylmethylanid. Vorzugsweise werden Diethylamid oder Dimethylamid oder ein Gemisch aus beiden in jedem beliebigen, gewünschten Verhältnis eingesetzt. Insbesondere bevorzugt sind Na-Diethylamid, Na-Dimethylamid oder Gemische davon.

Die Metallamide können als solche, etwa in Form einer Lösung, in die erfindungsgemäße Reaktion eingesetzt werden, wobei die Metallamide aus einer beliebigen Quelle stammen können.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Metallamid vor dem Einsatz in die Reaktion aus dem entsprechenden Amin, also Dimethylamin, Ethylmethylanin oder Diethylamin, hergestellt. Die Herstellung der Metallamide erfolgt dabei nach literaturbekannten Methoden. Diese sind etwa beschrieben in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band XI/2, Thieme Verlag, Stuttgart, Seiten 182ff US 4,595,779, WO-A 93/14061, DE-A 21 17 970, Deutsches Reichspatent 615,468, GB-A 742 790, DE-A 26 13 113, US 2,750,417, J. Wollensak, Org. Synth. 43 (1963), Seiten 45ff, und C. A. Brown, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973), Seiten 982ff.

35

Allgemein wird die Herstellung des Amids durchgeführt entweder durch Umsetzung eines Alkalimetalls mit dem entsprechenden Amin in Gegenwart einer ungesättigten Verbindung

wie beispielsweise Butadien, Isopren, Naphthalin, Pyridin oder Styrol als Elektronenüberträger, durch die Umsetzung eines Metallamids oder Hydrids mit dem entsprechenden Amin oder die Umsetzung einer Organometallverbindung, beispielsweise n-BuLi, MeLi, PhNa, Et₂Mg oder Et₄Zr, mit dem entsprechenden Amin.

5

Bei der Herstellung aus Amin und Alkalimetall wird generell Alkalimetall in technischer Qualität verwendet, das durch bis zu 10 Gew.-% Oxide, Hydroxide, Calcium und die anderen Alkalimetalle verunreinigt ist. Andere Elemente können in Spuren (> 1 Gew.-%) vorhanden sein, diese stören generell aber auch bei höheren Konzentrationen nicht. Es kann natürlich auch vorgereinigtes Alkalimetall verwendet werden, das die erwähnten Verunreinigungen nicht oder nur in Spuren aufweist. Aus Kostengründen wird jedoch generell technisches Alkalimetall bevorzugt. Es können alle Alkalimetalle eingesetzt werden, vorzugsweise werden Li, Na oder K eingesetzt, mehr bevorzugt sind Na oder K, insbesondere Na. Gegebenenfalls können auch Mischungen der Alkalimetalle eingesetzt werden.

15

Vor der Zugabe des Amins wird das Alkalimetall in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in einem geeigneten inerten Lösungsmittel dispergiert. Als inerte Lösungsmittel werden vorzugsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe verwendet, vorzugsweise leichtsiedende Paraffine, wie n-Butan, i-Butan, Pentane und Hexane, Cyclohexan und deren Gemische oder hochsiedende, gegebenenfalls verzweigte und gesättigte Cycloparaffine enthaltende Paraffine, beispielsweise Weißöl.

20

Die erwähnten Lösungsmittel sind in der Regel technischen Ursprungs und können auch acide Verunreinigungen wie beispielsweise Wasser, Aldehyde, Ketone, Amide, Nitrile oder Alkohole in geringen Mengen enthalten.

30

Die Dispersion kann oberhalb der Schmelztemperatur des Alkalimetalls mit beispielsweise einem geeigneten Rührer, einer Düse, einer Reaktionsmischpumpe oder einer Pumpe und einem statischen Mischer erfolgen. Das Alkalimetall kann auch in kaltes Lösungsmittel eingedüst oder aus der Gasphase auf kaltes Lösungsmittel gesprüht werden. Auch das Versprühen in kaltes Gas mit anschließender Redispersion ist möglich.

35

Weitere Möglichkeiten bestehen darin, das Alkalimetall in einer Mischung aus inertem Lösungsmittel und Eduktamin zu dispergieren oder das Alkalimetall in dem oder den Lösungsmitteln zu dispergieren und das entsprechende Eduktamin zuzugeben. Eine weitere

Möglichkeit besteht schließlich darin, das Alkalimetall in dem oder den Produktaminen zu dispergieren und das entsprechende Amin zuzugeben. Gegebenenfalls wird für den Dispergiervorgang eine separate Vorrichtung eingesetzt, beispielsweise ein Rührkessel, eine Düse oder eine Reaktionsmischpumpe.

5

Bei der Herstellung des Amids wird das Alkalimetall generell in Form von feinen Partikeln vorgelegt. Im Fall von Natrium weisen diese Partikel vorzugsweise eine Größenverteilung derart auf, dass 50 Gew.-% der Partikel in einer Größe von $< 1000 \mu\text{m}$, mehr bevorzugt $< 300 \mu\text{m}$, insbesondere $< 100 \mu\text{m}$ vorliegen.

10

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Alkalimetall in einem Paraffin dispergiert und dieses Paraffin vor dem Einsatz des Alkalimetalls in die Reaktion zumindest zum großen Teil abdekantiert und gegen Trialkylamin und/oder Dialkylamin ersetzt.

15

Anschließend wird ein Elektronenüberträger, insbesondere 1,3-Butadien, entweder allein oder im Gemisch mit dem Edukt-Dialkylamin zudosiert. Alternativ ist auch eine gleichzeitige Zugabe des Elektronenüberträgers und des Dialkylamins möglich.

20

Die Salzbildung zum Amid verläuft also in Gegenwart einer geeigneten ungesättigten Verbindung, beispielsweise Butadien, Isopren, Naphthalin, Pyridin oder Styrol. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als ungesättigte Verbindung Butadien oder Isopren eingesetzt, besonders bevorzugt 1,3-Butadien.

Bei der Herstellung des Amidkatalysators aus elementarem Metall, vorzugsweise Na, wird eine Temperatur von 0 bis 150°C , vorzugsweise 20 bis 90°C , insbesondere 30 bis 70°C und ein Druck von 1 bis 200 bar, vorzugsweise 1 bis 100 bar, insbesondere 3 bis 50 bar, eingehalten. Die Amidherstellung kann diskontinuierlich, semikontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

30

Die vorstehend beschriebenen, für die Durchführung der erfindungsgemäßen Reaktion geeigneten Katalysatorsysteme können in Lösung, als Suspension oder auf einem Träger aufgebracht eingesetzt werden.

35

Diethylamin und Dimethylamin werden nach der Bereitstellung des Katalysators mit Ethylen umgesetzt. Dabei entsteht ein Gemisch aus Ethyldimethylamin und Triethylamin.

Die relative Menge der gebildeten Organylamine lässt sich durch die Eduktmenge steuern. Nach erfolgter Hydroaminierung wird das erhaltene Amingemisch wie weiter unten beschrieben aufgetrennt.

- 5 Bei der Hydroaminierung wird Ethen mit Diethylamin und Dimethylamin in Gegenwart katalytischer Mengen eines Alkalimetall-diethyl- oder dimethylamids oder eines Gemisches daraus oder eines Alkalimetallhydrids hydroaminiert. Die dem Reaktor zugeführten Ströme enthalten 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise < 0,1 Gew.-% Ammoniak, 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise < 1 Gew.-% Monoethylamin sowie Monomethylamin, 20 bis 80 Gew.-%, 10 vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%, (Diethylamin + Dimethylamin), 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise < 40 % Triethylamin, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% Ethylen, 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-% des Katalysators und 0 bis 20 Gew.-% eines Lösungsmittels für den Katalysator.

- 15 Bei einem diskontinuierlichen Verfahren entsprechen diese Stromangaben den Startkonzentrationen im Reaktor.

Die Reaktion kann in diversen Reaktoren z. B. in einer Blasensäule (bevorzugt kaskadiert), einem Rührkessel, einem Strahlschlaufenreaktor oder einer Reaktorkaskade 20 durchgeführt werden. Die Reaktion wird bei 40 bis 150 °C und 1 bis 100 bar, insbesondere bei 70 bis 120°C und 5 bis 40 bar, durchgeführt. Der Katalysator liegt vorzugsweise homogen gelöst in der Flüssigphase vor. Prinzipiell kann der Reaktor bei Überschreiten der Löslichkeit des Katalysators auch in Suspensionsfahrweise betrieben werden.

- 25 Der Reaktionsaustrag wird mit den dem Fachmann bekannten Methoden, vorzugsweise durch Destillation, in einer Weise aufgearbeitet, dass die Leichtsieder (Ethen, Dimethylamin), die Schwertsieder (Katalysator, Triethylamin) sowie Diethylamin vom Reaktionsaustrag abgetrennt und dem Reaktor zurückgeführt werden. Die als Mittelsieder anfallenden Produkte (Triethylamin, Ethyldimethylamin) werden separiert und aus dem 30 Verfahren ausgeschleust.

Bei einer diskontinuierlichen Auslegung des Verfahrens werden die gebildeten Additionsprodukte vorzugsweise direkt aus dem Reaktor abdestilliert. Der Katalysator kann - solange er über eine ausreichende Aktivität verfügt - im Reaktor verbleiben und kann so für weitere Umsetzungen genutzt werden.

5

Bei der kontinuierlichen Auslegung des Verfahrens können die gebildeten Addukte (Triethylamin, Ethyldimethylamin) beispielsweise durch Strippen mit nicht umgesetzten Ethen der Reaktionsmischung entzogen werden. Die Reaktionsmischung wird vorzugsweise jedoch einer Flashverdampfung oder direkt einer Destillation zugeführt.

10

Dabei wird der Katalysator, der vorzugsweise in einem hochsiedendem Lösungsmittel (> 50 Gew.-%) oder in Trialkylamin (> 50 Gew.-%) gelöst ist und am Sumpf der Kolonne oder in der Flüssigphase des Flashs anfällt, in einer bevorzugten Ausführungsform in den Reaktor zurückgeführt. Ein Teilstrom wird zur Hochsieder- und Katalysatorausschleusung entsorgt. Alternativ zur thermischen Aufarbeitung des Reaktionsaustrages kann zur Katalysatorrückführung bzw. Rückhaltung eine Filtration eingesetzt werden. Die Aufarbeitung der Leicht- und Mittelsieder erfolgt in einer dem Fachmann bekannten geeigneten Destillationssequenz, wobei Ethen, Dimethylamin und Diethylamin in den Reaktor zurückgeführt werden.

15

Teile des im Reaktionsaustrag gelösten Ethen können vorzugsweise in einer Flashverdampfung zunächst vom Reaktionsaustrag getrennt und über eine Verdichtung direkt zum Reaktor zurückgeführt werden. Mit dem verbleibenden Reaktionsaustrag wird wie oben beschrieben verfahren.

20

Bei den Hydroaminierungsreaktionen können inerte Alkylamine oder auch gesättigte Kohlenwasserstoffe im Reaktor anwesend sein. Da sie jedoch die destillative Auftrennung des Produktgemischs erschweren, ist die Anwesenheit dieser Verbindungen nicht bevorzugt.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Herstellung des Amids und die Hydroaminierung in einer einzigen Verfahrensstufe durchgeführt.

30

Bei dieser Ausführungsform wird vorteilhafterweise zunächst eines der zu alkylierenden Amine, oder ein Gemisch dieser Amine in dem gewünschten Verhältnis mit der zur Bildung der notwendigen Menge an Amids erforderlichen Menge Na in Gegenwart einer elektronenübertragenden Verbindung, vorzugsweise Butadien, umgesetzt. Durch die Anwesenheit des Elektronenüberträgers tritt die Bildung des Amids spontan ein. Der Überschuss des Amins oder der Amine, der nicht mit dem Na zum Amid umgesetzt wird, reagiert mit Ethylen zu dem gewünschten Produkt.

Die Menge an Na, die bei der Amidherstellung eingesetzt wird, wird so gewählt, dass ein molares Verhältnis Na zu der Gesamtmenge Ethylen von 1:5 bis 500, vorzugsweise von 1:10 bis 1:200, insbesondere von 1:50 bis 1:150, vorliegt.

Werden die Amidherstellung und die Hydroaminierung wie vorstehend beschrieben kombiniert ausgeführt, geschieht dies bei Temperaturen von 0 bis 150°C, vorzugsweise 20 bis 90°C, insbesondere 30 bis 70°C, und Drücken von 1 bis 200 bar, vorzugsweise 1 bis 100 bar, insbesondere 3 bis 50 bar.

In den meisten Fällen wird das hauptsächlich gewünschte Produkt Triethylamin sein. In diesen Fällen wird ein Überschuss an Diethylamin, bezogen auf Dimethylamin, eingesetzt werden. Der Überschuss an Diethylamin sowie gegebenenfalls auch die Menge an Ethylen wird dabei vorzugsweise so eingestellt, dass Triethylamin in einem 8- bis 15-fachen Überschuss, insbesondere in einem 10-fachen Überschuss, gegenüber Dimethylethylamin gebildet wird.

Die vorstehend beschriebene Hydroaminierung von Ethylen wird bei Temperaturen von 30 bis 180°C, vorzugsweise 50 bis 100°C und Drücken von 1 bis 200 bar, vorzugsweise 20 bis 200 bar, insbesondere 30 bis 50 bar, durchgeführt.

Bei allen vorstehend beschriebenen Reaktionsvarianten wird die Umsetzung des Olefins mit dem Amin in Gegenwart des Amids auf dem Fachmann bekannte Art und Weise durchgeführt. Die Beschreibung bevorzugter Durchführungsvarianten findet sich in G. P. Pez et al., Pure and Applied Chemistry 57 (1985), Seiten 1917 -26, R. D. Closson et al., J. Org. Chem. 22 (1957), Seiten 646 -9, US 2,501,556, D. Steinborn et al., Z. Chem. 29 (1989), Seiten 333 -4, D. Steinborn et al., Z. Chem. 26 (1986), Seiten 349 -59 und H. Lehmkuhl et al., J. Organomet. Chem. 55 (1973), Seiten 215 -20. Die Umsetzung des Olefins mit dem Amin in Gegenwart des Metallalkylamids kann auch in Gegenwart

geringerer Mengen von Ammoniak, generell < 1 mol-% bezogen auf die eingesetzten Amine) durchgeführt werden, wie das beispielsweise in der DE-A 21 17 970 beschrieben ist.

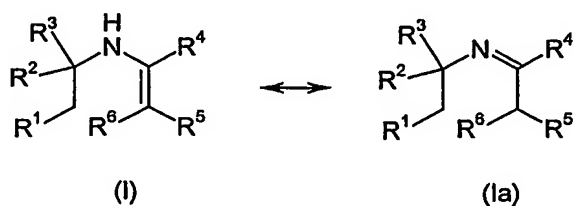
- 5 Das Metallalkylamid kann während der Reaktion durch β -Eliminierung oder Einwirkung von H_2 wie in DE-A 26 13 113 beschrieben in Metallhydrid übergehen, wobei im Falle der β -Eliminierung ein Imin entsteht. Dieses Hydrid kann unter Einwirkung eines primären oder sekundären Amins nach DE-A 26 13 113, C. A. Brown, J. Am. Chem. Soc. 95(3) (1973), 982ff oder C. A. Brown, Synthesis (1978), 754ff, wieder in Metallalkylamid und
 10 H_2 umgewandelt werden, so dass das Metallhydrid als eine Art "Ruheform" des Metallalkylamids angesehen werden kann. Es ist daher im Sinne der vorliegenden Erfindung mit dem Metallalkylamid gleichzusetzen.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Cokatalysator eingesetzt, der eine Acidität von ≤ 35 auf der Skala von McEven-Streitwieser-Appleguest-Dessy, bevorzugt von 20 bis 35, besonders bevorzugt von 25 bis 35, ganz besonders bevorzugt von 30 bis 35, aufweist. Die Skala von McEven-Streitwieser-Appleguest-Dessy ist in D.J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry 1965, Acad. Press, NY, Kapitel 1 veröffentlicht.

20

Bevorzugt werden als Cokatalysatoren ungesättigte Stickstoffverbindungen eingesetzt. Dabei kann es sich um Imin- oder die tautomeren Enaminverbindungen handeln. Diese können cyclisch oder offenkettig sein.

Bevorzugt eingesetzte offenkettige Stickstoff-Verbindungen sind ausgewählt aus offenkettigen Imin- oder den tautomeren Enaminverbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. (Ia)



30

worin die Reste R^1 bis R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylreste bedeuten, die verzweigt oder unverzweigt sein und/oder durch ein oder mehrere Stickstoffatome

unterbrochen sein können. Bevorzugt sind R^1 bis R^6 $C_1 - C_{20}$ -Alkylreste, besonders bevorzugt $C_1 - C_4$ -Alkylreste. Geeignete Alkylreste sind beispielsweise Methyl, Ethyl, n- bzw. iso-Propyl, n- bzw. iso- bzw. tert.-Butyl.

- 5 R^1 bis R^6 können auch unabhängig voneinander Cycloalkylreste sein, die durch die oben genannten funktionellen Gruppen oder durch Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppen substituiert und/oder durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein können. Bevorzugt eingesetzte Cycloalkylreste weisen 3 bis 12 Kohlenstoffatome - gegebenenfalls teilweise durch Stickstoffatome ersetzt - in ihrem Ring auf, besonders bevorzugt 5 oder 6
10 Kohlenstoffatome. Ganz besonders bevorzugt sind die Cycloalkylreste unsubstituiert. Besonders geeignete Cycloalkylreste sind beispielsweise Cyclopentyl und Cyclohexyl.

- Es ist weiterhin möglich, dass die Reste R^1 bis R^6 unabhängig voneinander Alkenylreste oder Alkynylreste sind, die eine oder mehrere Mehrfachbindungen, bevorzugt 1 bis 4
15 Mehrfachbindungen aufweisen. Die Alkenyl- bzw. Alkynylreste können entsprechend den Alkylresten substituiert oder durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein.

Es ist auch möglich, dass zwei der Reste R^1 bis R^6 gemeinsam einen Ring bilden, der wiederum mit Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppen substituiert sein kann.

20

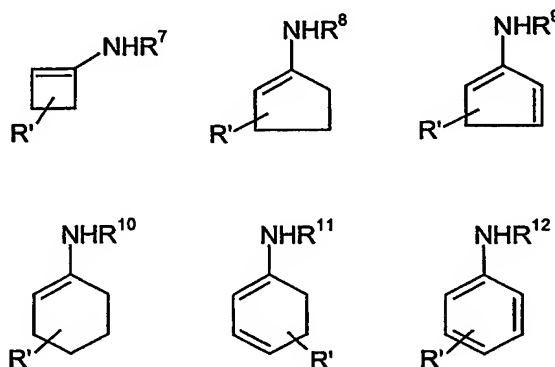
Besonders bevorzugt sind die Reste R^1 bis R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, wobei die Reste R^1 bis R^6 ganz besonders bevorzugt jeweils Wasserstoff sind.

- Als cyclische ungesättigte Stickstoff-Verbindungen sind sowohl cyclische Enamine als auch N-heterocyclische Verbindungen in Form von Iminen oder Enaminen geeignet. Bevorzugt eingesetzte cyclische Enamine weisen einen einen C_4 bis C_8 -Kohlenstoffring, besonders bevorzugt einen C_4 bis C_6 -Kohlenstoffring auf. Dieser Kohlenstoffring ist mindestens einfach ungesättigt und trägt mindestens eine Aminogruppe, die mindestens ein
30 Wasserstoffatom aufweist. Je nach Ringgröße kann der Kohlenstoffring auch zwei oder mehr Doppelbindungen tragen. Bevorzugt werden cyclische Enamine eingesetzt, die nicht weiter konjugiert sind. Der Kohlenstoffring kann durch einen oder - in Abhängigkeit von der Ringgröße - mehrere Reste, neben der Aminogruppe, substituiert sein. Geeignete Reste entsprechen denen bereits vorstehend für R^1 bis R^6 genannten Resten, mit Ausnahme von
35 Wasserstoff (im Rahmen der Substitution dieses Kohlenstoffrings mit Resten wird eine Substitution mit Wasserstoff als kein Rest aufgefasst). Bevorzugte Reste sind Alkylreste,

die verzweigt oder unverzweigt sein können und 1 bis 6, besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Anzahl der Reste ist abhängig von der Ringgröße, wobei kein bis 3 Reste bevorzugt sind und der Kohlenstoffring besonders bevorzugt keinen oder einen, ganz besonders bevorzugt keinen Rest trägt.

5

Geeignete cyclische ungesättigte Stickstoff-Verbindungen sind beispielsweise:



sowie
Doppel-
bindungs-
isomere

10

darin bedeuten R^7 bis R^{12} Wasserstoff oder einen der für R^1 bis R^6 genannten Reste. Bevorzugt sind R^7 bis R^{12} Wasserstoff, Methyl- oder Ethylreste, ganz besonders bevorzugt Wasserstoff oder Ethylreste.

15

R' kann einen einzigen oder mehrere Substituenten am Kohlenstoffring darstellen, wobei die maximale Anzahl der Reste R' der Zahl der Wasserstoffatome der Ringkohlenstoffatome entspricht. Bevorzugt ist die Anzahl der Reste R' 0 bis 3, besonders bevorzugt 0 bis 1, ganz besonders bevorzugt 0, das heißt, alle Kohlenstoffatome des Kohlenstoffrings sind mit Wasserstoff substituiert, mit Ausnahme eines Kohlenstoffatoms, das die Aminogruppe trägt. Geeignete Reste R' sind unabhängig voneinander Alkylreste, die verzweigt oder unverzweigt sein und/oder durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein können. Bevorzugt sind die Reste R' C_1 - C_{20} -Alkylreste, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkylreste. Geeignete Alkylreste sind beispielsweise Methyl, Ethyl, n- bzw. iso-Propyl, n- bzw. iso- bzw. tert.-Butyl.

20

25

Die Reste R' können auch unabhängig voneinander Cycloalkylreste sein, die durch die oben genannten funktionellen Gruppen oder durch Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppen

30

substituiert und/oder durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein können. Bevorzugt eingesetzte Cycloalkylreste weisen 3 bis 12 Kohlenstoffatome - gegebenenfalls teilweise durch Stickstoffatome ersetzt - in ihrem Ring auf, besonders bevorzugt 5 oder 6 Kohlenstoffatome. Ganz besonders bevorzugt sind die Cycloalkylreste unsubstituiert.

5 Besonders geeignete Cycloalkylreste sind beispielsweise Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Es ist weiterhin möglich, dass die Reste R' unabhängig voneinander Alkenylreste oder Alkynylreste sind, die eine oder mehrere Mehrfachbindungen, bevorzugt 1 bis 4 Mehrfachbindungen aufweisen. Die Alkenyl- bzw. Alkynylreste können entsprechend den

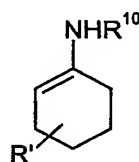
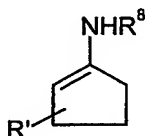
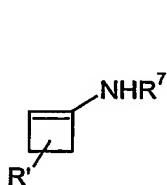
10 Alkylresten substituiert oder durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein.

Es ist auch möglich, dass zwei der Reste R' gemeinsam einen Ring bilden, der wiederum mit Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppen substituiert sein kann.

15 Besonders bevorzugt sind die Reste R' unabhängig voneinander Methyl, Ethyl oder n- oder iso-Propyl.

Unter den aufgeführten Verbindungen sind nicht weiter konjugierte Enamine ausgewählt aus

20



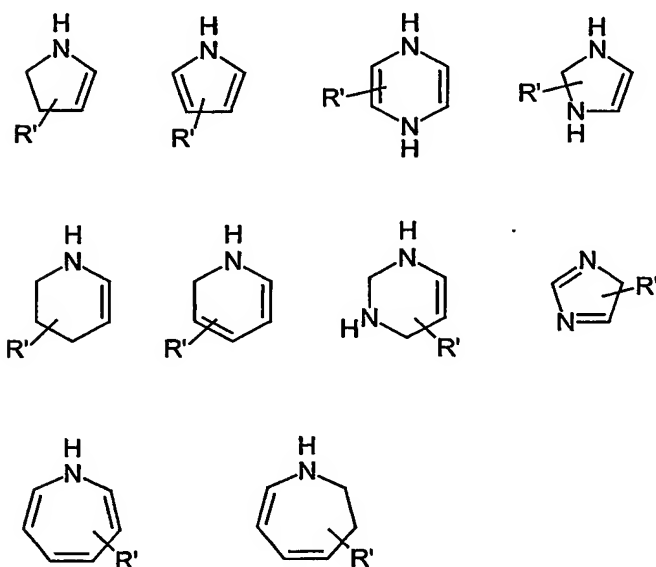
ganz besonders bevorzugt.

Bevorzugt eingesetzte N-heterocyclische Verbindungen in Form von Iminen oder Enaminen sind cyclische Verbindungen mit insgesamt 3 bis 20 -Atomen, bevorzugt 5 bis 12 Atomen, besonders bevorzugt 5 bis 7 Atomen. Dabei kann die N-heterocyclische Verbindung neben dem notwendig vorhandenen Stickstoffatom weitere Heteroatome, bevorzugt Stickstoffatome enthalten. Die Zahl der weiteren Heteroatome ist dabei abhängig von der Ringgröße. Bevorzugt enthalten die N-heterocyclischen Verbindungen

30 ab einer Ringgröße von 5 Atomen kein bis 2 weitere Heteroatome, besonders bevorzugt kein oder 1 weiteres Heteroatom. Die Kohlenstoffatome der N-heterocyclischen Verbindung können weitere Reste tragen. Geeignete Reste sind dabei dieselben, die bereits

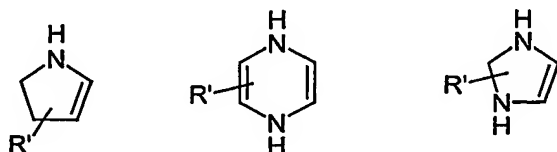
als Reste R' der Kohlenstoffringe der oben genannten cyclischen Enamine aufgeführt sind. Bei N-heterocyclischen Verbindungen, die neben dem N-Atom weitere Heteroatome, bevorzugt Stickstoffatome, enthalten, können neben den Kohlenstoffatomen auch die Heteroatome, bis auf ein Stickstoffatom, weitere Reste R' tragen. Die N-heterocyclischen Verbindungen können neben der Imin- bzw. Enamin-Doppelbindung weitere Doppelbindungen aufweisen, die zur Imin- bzw. Enamin-Doppelbindung konjugiert oder nicht konjugiert sein können. Bevorzugt werden N-heterocyclische Verbindungen eingesetzt, die keine konjugierten Doppelbindungen aufweisen.

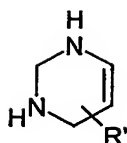
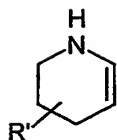
10 Geeignete N-heterocyclische Verbindungen sind beispielsweise:



Darin hat der Rest R' dieselbe Bedeutung wie der in Verbindung mit den bevorzugten cyclischen Enaminen genannte Rest R'. Bevorzugt ist R' 0 bis Zahl der Ringatome minus 1, besonders bevorzugt tragen alle Ring-Atome der N-heterocyclischen Verbindungen Wasserstoffatome oder einen Rest R', wobei mindestens ein Stickstoffatom des N-heterocyclischen Rings ein Wasserstoffatom trägt.

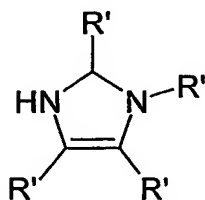
Unter den aufgeführten Verbindungen sind N-heterocyclische Verbindungen, die keine konjugierten Doppelbindungen aufweisen, ausgewählt aus





besonders bevorzugt.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der folgenden Formel:



worin R' die obenstehende Bedeutung hat.

- 10 Insbesondere bevorzugt ist der Cokatalysator eine Imin- oder tautomere Enaminverbindung, die bei der Dehydrierung der Edukt- und/oder Produktamine gebildet wird oder ein Zerfalls- oder Folgeprodukt der entsprechenden Imin- oder tautomeren Enaminverbindung. Ganz besonders bevorzugt ist der Cokatalysator eine Imin- oder tautomere Enaminverbindung, die bei der Dehydrierung des Eduktamins gebildet wird
- 15 oder ein Zerfalls- oder Folgeprodukt der Imin- oder tautomeren Enaminverbindung.

- Es ist möglich, den gewünschten Cokatalysator herzustellen und separat zu den Ausgangsprodukten zuzugeben. Es ist jedoch auch möglich, den Cokatalysator in-situ vor oder während der Umsetzung (Hydroaminierungsreaktion) herzustellen. Dabei erfolgt die
- 20 Bildung des Cokatalysators in einer bevorzugten Ausführungsform dadurch, dass man das als Katalysator eingesetzte Hydrid oder das zur Katalysatorherstellung eingesetzte Metall vor der Umsetzung mit dem Alken mit dem als Eduktamin gewählten Mono- oder Dialkylamin (oder gegebenenfalls Mono- oder Diarylamin oder Alkylarylamin) umsetzt und den gebildeten Wasserstoff aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Bevorzugt erfolgt

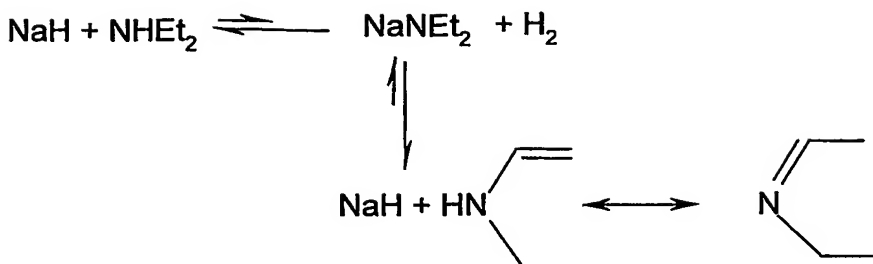
eine Destillation des Gemisches und anschließende Auftrennung in eine Gasphase, eine das Eduktamin sowie den Cokatalysator enthaltende Leichtsiederfraktion und eine das Hydrid oder das Metall enthaltende Sumpffraktion. Die Leichtsiederfraktion wird anschließend zur Sumpffraktion gegeben, die beschriebene Prozedur optional wiederholt und die
5 Hydroaminierung durch Zugabe von Alken und gegebenenfalls weiterem Eduktamin gestartet.

Es ist auch möglich, den gewünschten Cokatalysator während der Reaktion zu bilden. Die Bildung des Cokatalysators während der Reaktion erfolgt dabei durch Umsetzung von
10 Diethylamin mit Ethylen in Gegenwart eines Metallhydrids oder Metalls als Katalysator, wobei das erhaltene Reaktionsgemisch bevorzugt durch Destillation in eine Gasphase (a) aufgetrennt wird, die Wasserstoff und unumgesetztes Ethylen enthält, eine Leichtsiederfraktion (b), die nicht umgesetztes Eduktamin und den Cokatalysator enthält, eine Mittelsiederfraktion (c), die Produktamin enthält, und eine Sumpffraktion (d), die den
15 Katalysator enthält. Die Fraktion (b) wird mit frischem Eduktamin und Ethylen ergänzt und zur Sumpffraktion, die den Katalysator enthält, zurückgefahren. Dabei ist es auch möglich, das nicht umgesetzte Ethylen aus der Gasphase (a) zu isolieren und gemeinsam mit der Leichtsiederfraktion (b) zur Sumpffraktion zurückzufahren.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass während der Umsetzung entstehender Wasserstoff aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Dies kann bevorzugt durch Destillation oder Strippung geschehen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die restlichen bei der Destillation abgetrennten Stoffe ganz oder teilweise in das Verfahren zurückgeführt werden.

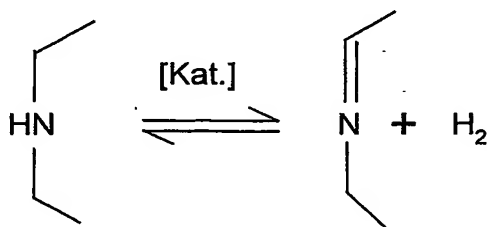
Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, soll im Folgenden ein möglicher Mechanismus, der zur Bildung des Cokatalysators führt, bei der in-situ-Bildung des Cokatalysators bei der Umsetzung von Natriumhydrid und Diethylamin dargestellt werden. Der vorgeschlagene Mechanismus gilt dabei sowohl für den Einsatz von Metallhydriden als
30 auch für den Einsatz von Alkalimetallen zur Herstellung der Katalysatoren.

Durch die Umsetzung von Natriumhydrid mit Diethylamin werden geringfügige Mengen von NaNEt_2 gebildet. Dieses zerfällt wahrscheinlich nach dem folgenden Schema:



Das dabei entstehende Enamin/Imin besitzt genügend Acidität, die ausreichend ist, um eine Protonierung des Natriumhydrids oder Oxidation des Metalls in hohem Maße zu ermöglichen.

Alternativ oder zusätzlich kann das Imin auch durch Dehydrierung des Eduktamins in Gegenwart eines Hydrier-/Dehydrierkatalysators erfolgen, was im Folgenden dargestellt ist:



[Kat.] = Hydrier-/Dehydrierkatalysator

Als Hydrier-/Dehydrierkatalysatoren sind alle üblichen Hydrier-/Dehydrierkatalysatoren geeignet. Im allgemeinen werden Übergangsmetallkatalysatoren in Form von Voll- oder Trägerkatalysatoren eingesetzt. Bevorzugt eingesetzte Übergangsmetalle sind ausgewählt aus den Gruppen VIIIb und Ib des Periodensystems der Elemente. Besonders bevorzugt sind Fe, Ru, Co, Ni, Pd, Pt und Cu oder Legierungen dieser Metalle. Geeignete Trägermaterialien sind z.B. Kohlenstoff, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ und TiO₂. Des weiteren können die Hydrier-/Dehydrierkatalysatoren Promotoren/Modifier ausgewählt aus Sn, Sb, Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Bi und Pb enthalten. Geeignete Hydrier/Dehydrierkatalysatoren sind beispielsweise Raney-Ni, Raney-Cu, Raney-Co, Pd/γ-Al₂O₃, Pt/Kohle, Ru/SiO₂, Pd/Sn/Cs/γ-Al₂O₃.

Die genauen Zusammensetzungen geeigneter Hydrier-/Dehydrierkatalysatoren sind dem Fachmann bekannt.

Die Hydrier-/Dehydrierkatalysatoren werden in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens gemeinsam mit dem als Katalysator eingesetzten Metallhydrid oder Metallamid in einem Reaktor eingesetzt.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Wasserstoff während den vorstehend dargestellten Umsetzungen aus dem System entfernt, um das Gleichgewicht weiter in Richtung der gewünschten Cokatalysatoren zu verschieben.

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist somit ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen (Produktaminen) durch Umsetzung von Ethylen mit Diethylamin und Dimethylamin in Anwesenheit eines Metallhydrids oder Metallamids als Katalysator, wobei die Umsetzung in Anwesenheit eines Cokatalysators erfolgt.

15

In diesem Verfahren erfolgt die Bildung des Cokatalysators in-situ vor der Umsetzung des Diethylamins mit dem Ethylen (Hydroaminierung), oder während der Umsetzung des Diethylamins mit dem Ethylen.

20

Weiter können Komplexbildner als Lösungsmittel sowohl bei der Katalysatorherstellung als auch bei der Reaktion anwesend sein.

So beschreiben z. B. J. F. Remenar (J. Am. Chem. Soc. 120 (1988), 4081ff), H. Lehmkuhl et al. (J. Organomet. Chem. 55 (1973), 215ff und D. Steinborn et al. (Z. Chem. 29 (1989), 333ff die Verwendung von N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin, N,N,N',N'-Tetramethylcyclohexandiamin und Tetrahydrofuran als Komplexbildner.

30

Weiterhin können Amine mit mehreren aminischen N-Atomen pro Molekül, wie z. B. N,N,N',N'-Tetraethylethylendiamin, N-permethyliertes bzw. N-perethyliertes Triethylen-tetramin bis hin zu N-permethyliertem bzw. N-perethyliertem Polyimin mit Molmassen bis 500.000 Dalton, Ether und Polyether, wie z. B. Diglyme, Triglyme und die entsprechenden Homologen, endgruppenverschlossene Polyole - z. B. PEG, PPG, Poly-THF-, und

35

Komplexbildner mit aminischen N- und etherischen O-Atomen im Molekül, wie z. B. 3-

Methoxyethylamin, 3-(2-Methoxyethoxy)propylamin oder N,N,N',N'-Tetramethyldiaminodiethylether, dem Reaktionsgemisch zugegeben werden.

Der Katalysator kann als Lösung, als Suspension oder geträgert auf einem typischen Katalysatorträger wie z. B. SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Aktivkohle, MgO, MgAl₂O₄ vorliegen. Bevorzugt liegt der Katalysator als Lösung oder Suspension, besonders bevorzugt als Lösung vor.

Die Hydroaminierung von Ethylen kann diskontinuierlich (Zugabe des Olefins zu Katalysator und Amin), halbkontinuierlich (Zugabe des Olefins zur Reaktionsmischung) oder kontinuierlich (Zugabe aller Komponenten) erfolgen.

Bevorzugt ist jeweils ein molares Verhältnis Ethylen : sekundäres Amin von 3:1 bis 1:10, besonders bevorzugt ist 1:1 bis 1:2.

Im Anschluss an die Hydroaminierungsreaktion wird der Katalysator von dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Dies erfolgt durch die üblichen Methoden, beispielsweise Destillation unter vermindertem oder Normaldruck, Filtration, Membranfiltration, Sedimentation, Waschen mit Wasser, vorzugsweise Säuren, Salzlösungen oder Alkohol.

Nichtprotolysierter Katalysator (Metallalkylamid oder Metallhydrid) kann anschließend zurückgeführt werden.

Bei der Hydroaminierung können durch Umalkylierungsreaktionen neben den gewünschten Produkten Nebenprodukte entstehen, beispielsweise Trimethylamin oder Diethylmethylamin. Diese Nebenproduktbildung lässt sich durch geeignete Reaktionsführung, geeignete Wahl des Katalysators oder dessen Menge und weitere, dem Fachmann bekannte Massnahmen unterdrücken. Die Reaktion wird vorzugsweise so durchgeführt, dass 0,5 Gew.-%, vorzugsweise < 0,3 Gew.-%, insbesondere < 0,1 Gew.-% Nebenprodukte durch Umalkylierung entstehen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die nach dem Abtrennen des Katalysators erhaltenen Amingemische aufgetrennt und ein Teil des Triethylamins unter Zusatz von Ammoniak isomerisierend umalkyliert. Nach gegebenenfalls erneuter Auftrennung wird nun das gebildete Diethylamin als Edukt rückgeführt. Auf diese Weise

kann das erfindungsgemäße Verfahren flexibel gestaltet und das Produktspektrum den Anforderungen des Marktes angepasst werden.

Die Umalkylierung, die unter dem Fachmann bekannten Bedingungen durchgeführt wird,
5 stellt also ein Eduktamin für die Hydroaminierung zur Verfügung.

Die Stufe der Isomerisierung / Hydrierung kann gegebenenfalls als Reaktivdestillation ausgelegt werden.

10 Die beschriebene Reaktion der Umalkylierung der Amine wird bei Temperaturen von 80 bis 400°C durchgeführt.

Insbesondere kann die Umsetzung des Hydroaminierungsprodukts unter umalkylierenden Bedingungen z. B. wie in Houben Weyl Band XI/1, Stickstoffverbindungen II, 1957,
15 Georg Thieme Verlag Stuttgart, S. 248 bis 261, beschrieben erfolgen.

Demnach wird die Aminumalkylierung ("Amintausch") in Gegenwart von Dehydratationskatalysatoren und Hydrier-/Dehydrierkatalysatoren durchgeführt werden.

20 Als Umalkylierungskatalysator geeignete Dehydratationskatalysatoren sind z. B. in der Anmeldung DE 101 55 524.5 der Anmelderin vom 12.11.2001 offenbart. Die in dieser Anmeldung offenbarten Umalkylierungskatalysatoren sind ein integraler Bestandteil der vorliegenden Erfindung und durch Bezugnahme eingeschlossen.

Bei einer Umsetzung in der Gasphase liegt der Druck im Allgemeinen bei 1 bis 70 bar.

Bei einer Umsetzung in der Flüssigphase liegt der Druck im Allgemeinen bei 70 bis 250 bar.

30 Die Temperatur liegt im Allgemeinen bei 80 bis 400°C, insbesondere zwischen 100 und 350°C, bevorzugt zwischen 120 und 250°C, ganz besonders bevorzugt zwischen 150 und 230°C.

Je nach gewählter Temperatur stellt sich ein Gleichgewicht der Alkylamine plus
35 gegebenenfalls Ammoniak ein, das von dem Verhältnis des Stickstoffs zu sterischer Beanspruchung und Länge der Alkylgruppen abhängt. Je sterisch anspruchsvoller die

Alkylgruppen sind, desto geringer wird der Anteil des entsprechenden tertiären Alkylamins.

Die Belastung des Katalysators mit dem Startmaterial kann zwischen 0,05 und 2 kg Startmaterial pro Liter Katalysator und pro Stunde (kg/l*h), bevorzugt zwischen 0,1 und 1 kg/l*h, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 0,6 kg/l*h, betragen.

Das molare Verhältnis der erhaltenen Amine zueinander kann je nach gewünschtem Produktmix in weiten Bereichen variieren. Nach Druckentspannung kann der Austrag aufdestilliert und Diethylamin rückgeführt bzw. Triethylamin als Produkt entnommen werden. Eventuell entstandenes Monoethylamin wird dem Reaktionskreislauf entnommen. Ammoniak kann in die Umalkylierung zurückgeführt werden.

Beispiel 1

Synthese von Ethyldimethylamin und Triethylamin

15

Unter schwachem Argonstrom wurde in einen 250 ml-Autoklav Natriumdiethylamid (50 mmol) und das Diethylamid/Dimethylamid-Gemisch (5 mol/2 mol) in den Reaktor eingefüllt. Unter Rühren wurde der Reaktor auf Arbeitstemperatur (70°C) gebracht und dann 40 bar Ethen aufgepresst. Während des Versuches wurde der Reaktionsdruck mit Ethen bei 40 bar gehalten und Proben gezogen. Nach Versuchsende wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und der Rest-Katalysator mit Ethanol deaktiviert.

20

GC-Analyse: 50°C (5 min) -15°C/min -280°C (25 min). Die Laufprobe wurde über Steigrohr gezogen, die Vorlage mit CO₂ gekühlt und die Probe anschließend mit 50 proz KOH behandelt. Nähere Daten sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

| Zeit min | GC - Analyse FL% | | innen in °C | Mantel in °C | in bar | Ethen g Zulauf | Ethen g Aufnahme |
|-------------|--------------------------------|-------------------------|----------------|-----------------|--------|-------------------|---------------------|
| | N-Ethyl - dimethylamin % | Triethyl - amin % | | | | | |
| | Rt=4,588 | Rt=8,675 | | | | | |
| | | | Raumtemperatur | | | | |
| 0 | 0 | 2,6 | 87,5 - 85,7 | 79,0 | 0 - 20 | 0 - 30,6 | in 1 min |
| 10 | | | 72,0 - 77,0 | 70,0 | 2 - 20 | 54,8 | in 1 min |
| 15 | 18,28 | 6,54 | 77,3 | 69,6 | 10 | 57,0 | 2,2 |
| 30 | 22,89 | 14,35 | 69,5 | 79,1 | 42,0 | 140,5 | 83,5 |
| 60 | 22,27 | 25,89 | 71,4 | 76,0 | 42,0 | 161,5 | 21,0 |
| 90 | | | 71,4 | 75,8 | 42,0 | 177,2 | 15,7 |
| 120 | 20,89 | 38,59 | 69,2 | 77,0 | 40,0 | 182,9 | 5,7 |
| 180 | 19,61 | 48,84 | 70,9 | 75,3 | 41,5 | 205,2 | 22,3 |
| 240 | | | 70,8 | 76,2 | 43,0 | 224,9 | 19,7 |
| 270 | 18,78 | 60,09 | 70,6 | 75,9 | 43,0 | 228,0 | 3,1 |
| 360 | 17,98 | 66,68 | 69,1 | 76,3 | 43,0 | 245,5 | 17,5 |

**Tabelle 1: Addition von DMA (2 mol)/DEA (5 mol) an Ethen 70°C, 40 bar,
Kat: 50 mmol NaNEt₂**

Die Auswertung des Versuchs zeigt, dass die Addition von Ethylen an Dimethylamin schneller verläuft als die entsprechende Addition an Diethylamin. Dimethylethylamin wird
5 innerhalb von kurzer Zeit (30 min) gebildet. Die Bildung von Triethylamin ist auch nach 360 min noch nicht vollständig abgeschlossen.

Beispiel 2:

Vergleich der Aktivität von Diethylamid und Dimethylamid bei der Synthese von Triethylamin

Unter schwachem Argonstrom wurde in einen 1l-Autoklav Na-Dimethylamid und Na-Diethylamid (jeweils 60 mmol) und Diethylamin (450 g, 6,08 mol) in den Reaktor eingefüllt. Unter Rühren wurde der Reaktor auf Arbeitstemperatur (70°C) gebracht u. dann
15 40bar Ethen aufgepresst. Während des Versuches wurde der Reaktionsdruck mit Ethen bei 40bar gehalten u. Proben gezogen. Nach Versuchsende wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt, und der Rest-Katalysator mit Ethanol deaktiviert.

GC-Analyse: Kapillarsäule 30 m lang, 1,5 µm, 0,32 mm Rtx-5-Amine Temp. Programm:
20 50°C (5 min) -15°C/min -280°C (25min). Die Laufprobe wurde über Steigrohr gezogen, die Vorlage mit CO₂ gekühlt und die Probe anschließend mit 50 proz KOH behandelt.

Die Auswertung des Versuchs zeigt, dass der Umsatz der Reaktion bei Einsatz von Natriumdimethylamid höher ist als der entsprechende mit Natriumdiethylamid katalysierte.
25 Da Na-Dimethylamid sehr viel stabiler ist als Na-Diethylamid, ist auch der Zerfall zum Hydrid verlangsamt. In gleicher Zeit kann also mehr durch das viel aktivere Amid umgesetzt werden.

- 24 -

Triethylaminsynthese: 40 bar, 70 °C, katalysiert mit 60 mmol Natriumdimethylamid

| Zeit | GC - Analyse Fl.-% | | | innen | Mantel | Druck | Ethen | Ethen |
|------|--------------------|-------|---------|-------|--------|--------|----------|------------|
| min | DEA | TEA | DEA+TEA | in °C | in °C | in bar | g Zulauf | g Aufnahme |
| 0 | Start | | | 68,1 | 80,7 | 0 - 38 | 98,3 | in 10 min |
| 15 | 88,59 | 5,48 | 94,07 | 68,2 | 79,8 | 40,0 | 106,4 | 8,1 |
| 30 | 85,88 | 11,94 | 97,82 | 71,0 | 77,8 | 40,0 | 120,8 | 14,4 |
| 60 | 75,75 | 20,29 | 96,04 | 70,6 | 77,8 | 40,0 | 138,2 | 17,4 |
| 120 | 60,62 | 34,21 | 94,83 | 71,3 | 77,2 | 39,0 | 157,2 | 19,0 |
| 150 | | | | 70,9 | 76,7 | 39,0 | 171,5 | 14,3 |
| 180 | | | | 70,6 | 76,5 | 39,0 | 179,0 | 7,5 |
| 240 | 48,05 | 48,60 | 96,65 | 70,6 | 77,7 | 39,0 | 187,0 | 8,0 |
| 360 | 39,87 | 54,84 | 94,71 | 70,5 | 76,3 | 39,0 | 192,0 | 5,0 |

Triethylaminsynthese: 40 bar, 70 °C, katalysiert mit 60 mmol Natriumdiethylamid

| Zeit | GC - Analyse Fl.-% | | | innen | Mantel | | Ethen | Ethen |
|------|--------------------|-------|---------|-------|--------|--------|----------|------------|
| min | DEA | TEA | DEA+TEA | in °C | in °C | in bar | g Zulauf | g Aufnahme |
| 0 | Start | | | 71,5 | 75,7 | 0 - 38 | 74,0 | in 2 min |
| 15 | 88,52 | 6,12 | 94,64 | 69,5 | 83,5 | 42,0 | 106,0 | 32,0 |
| 30 | 85,91 | 9,93 | 95,84 | 72,6 | 76,7 | 40,0 | 117,0 | 11,0 |
| 60 | 75,39 | 18,74 | 94,13 | 72,4 | 74,8 | 41,0 | 135,3 | 18,3 |
| 120 | 65,44 | 31,24 | 96,68 | 71,3 | 73,6 | 40,5 | 158,3 | 23,0 |
| 150 | | | | 71,4 | 73,5 | 40,5 | 171,2 | 12,9 |
| 180 | | | | 71,0 | 74,3 | 40,5 | 177,4 | 6,2 |
| 240 | 51,25 | 46,46 | 97,71 | 70,8 | 73,9 | 40,5 | 186,0 | 8,6 |
| 360 | 44,99 | 51,74 | 96,73 | 70,7 | 74,4 | 40,5 | 204,1 | 18,1 |

Tabelle 2: Triethylaminsynthese bei 40 bar, 70°C, katalysiert mit 60 mmol Natriumdimethylamid

BASF Aktiengesellschaft

04. März 2002

B01/1055 IB/HN/vo

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethyldimethylamin und Triethylamin mit den folgenden Schritten:

10

- (i) Umsetzen eines Gemischs aus Diethylamin und Dimethylamin mit Ethylen in Anwesenheit eines Katalysators aus der Gruppe der Alkalimetalldimethylamide, Alkalimetall-diethylamide und Alkalimetallhydride

15

- (ii) Abtrennen des Katalysators

- (iii) destillatives Auftrennen des erhaltenen Gemischs in Triethylamin und Ethyldimethylamin sowie gegebenenfalls Diethylamin und Dimethylamin

20

- (iv) gegebenenfalls Rückführen des Katalysators sowie der Eduktamine in die Reaktion.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Diethylamin im Überschuss eingesetzt wird, vorzugsweise das Verhältnis Diethylamin/Triethylamin (8 bis 15) : 1, insbesondere 10:1 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Ethylen im Überschuss eingesetzt wird.

30

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall ausgewählt ist aus Li, Na oder K, vorzugsweise Na ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ausgewählt ist aus Na-Diethylamid und Na-Dimethylamid und Gemischen davon.

35

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallamid vor dem Einsatz in die Reaktion aus Dimethylamin oder Diethylamin oder einem Gemisch davon auf an sich bekannte Weise hergestellt wird.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die dem Reaktor zugeführten Ströme 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise < 0,1 Gew.-% Ammoniak, 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise < 1 Gew.-% (Monoethylamin + Monomethylamin), 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%, (Diethylamin + Dimethylamin), 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise < 40 Gew.-% Triethylamin, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% Ethylen, 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-% des Katalysators und 0 bis 20 % eines Lösungsmittels für den Katalysator enthalten.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung des Amids und die Hydroaminierung in einer einzigen Verfahrensstufe durchgeführt werden.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein Cokatalysator aus der Gruppe der cyclischen oder offenkettigen Imin- oder der tautomeren Enaminverbindungen eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des nach dem Abtrennen des Katalysators erhaltenen Amingemische aufgetrennt, ein Teil des Triethylamins unter Zusatz von Ammoniak isomerisierend umalkyliert und das erhaltene Diethylamin nach Abtrennung als Edukt in den Reaktor rückgeführt wird.

BASF Aktiengesellschaft

04. März 2002

B01/1055 IB/HN/vo

5

Zusammenfassung

10 Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von
Ethyldimethylamin und Triethylamin mit den folgenden Schritten:

15

- (i) Umsetzen eines Gemischs aus Diethylamin und Dimethylamin mit
Ethylen in Anwesenheit eines Katalysators aus der Gruppe der
Alkalimetalldimethylamide, Alkalimetalldiethylamide und
Alkalimetallhydride
- (ii) Abtrennen des Katalysators
- (iii) destillatives Auftrennen des erhaltenen Gemischs in Triethylamin und
20 Ethyldimethylamin sowie gegebenenfalls Diethylamin und Dimethylamin
- (iv) gegebenenfalls Rückführen des Katalysators sowie der Eduktamine in die
Reaktion.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Koppelproduktion von
Ethyldimethylamin und Diethylamin in einem einfachen Verfahren

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.